

BEST AVAILABLE COPY

③ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

④ 公開特許公報(A)

昭62-15391

⑥ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和62年(1987)1月23日

D 21 D 3/00
D 21 H 3/38
3/78

1 0 1

8418-4L
7199-4L
7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

② 発明の名称 製紙方法

⑤ 特 願 昭60-152275

⑦ 出 願 昭60(1985)7月12日

⑧ 発 明 者 吉 岡 成 彦 明石市大久保町森田93-1
 ⑨ 発 明 者 後 藤 公 彦 兵庫県加古郡稲美町中村495-8
 ⑪ 出 願 人 星光化学工業株式会社 明石市立石1丁目1番1号
 ⑫ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

製 紙 方 法

2. 特許請求の範囲

1. 製紙原料パルプスラリーに陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーとコロイド状硫酸とを添加し、常法に従って抄紙、乾燥することを特徴とする製紙方法。
2. 製紙原料パルプスラリーが、填料を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の製紙方法。
3. 填料が炭酸カルシウムである特許請求の範囲第2項記載の製紙方法。
4. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーが、(メタ)アクリルアミドとジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドとの共重合体である特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の製紙方法。
5. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーが、(メタ)アクリルアミドとジアルキル

アミノアルキル(メタ)アクリレート又はその第四級化物との共重合体である特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の製紙方法。

6. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーが、ポリ-(メタ)アクリルアミドのホフマン分解反応物である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の製紙方法。
7. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーが、ポリ-(メタ)アクリルアミドのマンニッヒ反応物である特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の製紙方法。
8. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーが、20万～300万の平均分子量を有するものである特許請求の範囲第1項、第4項、第5項、第6項、又は第7項記載の製紙方法。
9. コロイド状硫酸ゾルが5～20cpの粘度を有するものである特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の製紙方法。
10. 陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーの添加量が、製紙原料パルプスラリー中の

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(2)

パルプの乾燥重量に対して0.1~3%である特許請求の範囲第1項記載の製紙方法。

11. コロイド状珪酸の添加量(無水珪酸 SiO_2 換算)が、製紙原料パルプスラリー中のパルプの乾燥重量に対して0.05~0.5%である特許請求の範囲第1項記載の製紙方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙の強度を大幅に向上せしめるとともに、製紙原料中の微細繊維や填料及びその他の添加剤の歩留りを増大せしめて、白水の循環化を可能ならしめる新規な製紙方法に関するものである。

〔従来の技術〕

製紙工程に使用する製紙用添加剤としては成紙の堅固性や耐水性を向上せしめるサイズ剤、成紙強度を高める紙力増強剤、填料や微細繊維の歩留りを向上する歩留向上剤、抄紙ワイヤー上での水切れを促進する濾水剤等、各種の添加剤が使用されて来た。

紙の要望が強くなり、製紙工場に於いても硫酸バンドを多用した従来の酸法抄紙から中性抄紙への転換が進んで行われているが、これに使用する中性抄紙用添加剤の効果は未だ不十分で、その改良が強く望まれている。

これらの課題に対して、いろいろな解決策が提案されているが、最近の特許をみるとカチオン性澱粉及び／又はカチオン性あるいは両性のグァーガムとコロイド状珪酸からなるバインダーを製紙用添加剤として使用する製紙方法が提案されている(特開昭57-51900号、公特昭58-502004号)。この製紙方法はカチオン性もしくは両性の天然高分子物質とコロイド状珪酸とを用いるものであるが、成紙強度の向上、填料の歩留り向上等の効果において十分に満足しえるものではない。

〔発明が解決しようとする課題点〕

上述したように、製紙用添加剤の性能に対する要求は、原料パルプ事情の悪化、例えば放紙再生パルプの使用の増加や抄紙用水の水質の低下等に伴って、益々厳しくなり、一層効果的な製紙用添

加剤の必要が強く、紙力増強剤や歩留向上剤として一般に水溶性高分子物質が、即ち澱粉及び変性澱粉、セルロース誘導体等の水溶性天然高分子物質、ポリアクリルアミド及びその誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン-エピクロロヒドリン縮合、スチレン-マレイン酸無誘導体及びその他の各種水溶性ポリマーが使用されているところである。

そして、これら各種製紙用添加剤には、製紙設備の高度化により多くの課題がなげかけられているのが現状である。例えば、製紙工程特に印刷用紙や筆記用紙の製紙工程においては、成紙の白色度や不透明度を向上させ、且つ原料コストを低下せしめる等の目的で填料を添加することが行なわれているが、成紙中の填料含有量が多くなると成紙強度が低下するという問題があり、その解決が迫られている。

また、印刷物の長期保存性の観点から、硫酸バンドを使用しない中性ないし弱アルカリ性のpH領域で抄紙することによって得られるいわゆる中性

添加剤の開発が望まれている。

特に、中性抄紙に使用する製紙用添加剤の効果は未だ満足できるものではなく、填料として使用される炭酸カルシウムの歩留り向上と紙力増加が重要な課題となっている。炭酸カルシウムは紙が固で堅密に造出されると共に、安価かつ良好な特性を有する優れた製紙用填料であり、これを高配合することは経済的にも工業的にも極めて有益である。しかしながら、炭酸カルシウム填料を多量に含有する中性紙を得るためには原料スラリー中の炭酸カルシウムの含有量を非常に多くする必要があり、抄紙機ワイヤー上での水切れの悪化、ワイヤーの摩耗の促進、紙強度の低下による紙切れの多発など、振業上種々の問題を惹き起こしている。填料歩留り向上剤の使用により、これらの問題を軽減することができるが、その効果は未だ不十分である。更に、炭酸カルシウム含有量が高い中性紙は、成紙強度が低く且つ表面が粗く填料が脱落し易くなって、印刷時に各種の障害を起し易いという問題が生じている。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(3)

本発明の目的は、上記問題点を解決した新規な製紙方法を提供することである。

より具体的には、本発明は各種の化学パルプやメカニカルパルプ、放紙形成パルプの外、無機質または有機の天然または合成繊維状物質からなるパルプ物質及びそれらの混合物等、公知のあらゆる種類のパルプを原料とする全ての製紙工程に適用できる製紙方法を提供しようとするものであるが、填料の配合が必要な抄紙工程、例えば印刷用紙や筆記用紙に適用した場合、一層の好結果が期待できる製紙方法、なかでも炭酸カルシウム填料を用いる中圧抄紙方法として好適な製紙方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記目的を達成するために製紙液料を重ねた結果、製紙用添加剤として陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーと、コロイド状珪酸とを併用することにより、上記目的が達成し得ることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は製紙原料パルプスラリーに陽イ

性基を有するアクリルアミド系ポリマーと、コロイド状珪酸とを併用することにより、上記目的が達成し得ることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は製紙原料パルプスラリーに陽イ

性基を有するアクリルアミド系

ポリマーと、コロイド状珪酸とを併用することにより、上記目的が達成し得ることを見出し、本発明に至った。

以下、本発明の具体的な構成について詳細に説明する。

(1)陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーについて：

本発明に使用する陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーは、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを主成分とする水溶性アクリルアミド系ポリマーの変性により、或いはアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを主成分として、陽イオン性単量体を含有する単量体混合物を共重合することにより得られる公知の陽イオン性アクリルアミド系ポリマーの全てを包含するものである。アクリルアミド系ポリマーの変性方法としては、ホフマン分解反応、マンニッヒ反応及びポリアミンによるアミド交換反応等が利用される。また、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミドと共重合せ

る陽イオン性単量体としては、モノー或はジアルキルアミノアルキルアクリレート、モノー或はジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノー或はジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、モノー或はジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、モノー或はジアルキルアミン及びそれらの混合物、更にそれらの第4級アンモニウム塩等を例示することができる。上記の変性や共重合の反応は、公知の反応操作に従うもので、適当な反応条件を任意に選択できる。

本発明の実施に際して、前述の陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの添加量は、目的及び期待する効果の程度に応じて任意に変更して差し支えないが、既述原料パルプスラリーのパルプ乾留量に対して0.05～5%、好ましくは0.1～3%が適当である。

(2)コロイド状珪酸について：

本発明に使用するコロイド状珪酸(コロイダルシリカ)としては、粒子径が50nm以下のもの、特に20nm以下のものが好適である。例えば、日産化学工業株式会社よりスノーテック²の商品名で市販されている各種のものは、いずれも粒子径が50nm以下であり好適に使用しうる。

本発明の実施に際して、前述のコロイド状珪酸の添加量は、無水珪酸(SiO₂換算)重量で、原

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(4)

料パルプスラリーのパルプ乾燥重量に対して0.01~2%で使用するが、一般的には0.05~0.5%の範囲が好ましい。コロイド状珪酸は、併用される陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとの相互作用によって増粘を発現し得るもので、それ単独では全く有効ではない。それ故、その添加量は有効最小限とすることが望ましい。

(iii)製紙方法について：

本発明になる製紙方法において、その他の製紙用添加剤、例えばサイズ剤などの添加は常法通り行うことができる。

しかし、本発明による製紙方法においては非常に高い滞留効果及び優れた紙力増強効果が発現されるため、これを目的とした他の製紙用添加剤の併用はほとんど必要ではない。なお、本発明はこれら他の製紙用添加剤の併用を何等拒むものではない。

本発明の製紙方法は、上述の陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸

とが添加された製紙原料パルプスラリーを常法に従って抄紙、乾燥するもので、両者の添加は任意の順序或いは同時に行うことができる。

(iv)調成分（陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸）の相互作用について：

なお、原料パルプスラリーに添加された陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸との相互作用に関しては、発明者等においてその議論は十分には解明されていない。しかし、両者それぞれ単独使用の場合と両者併用の場合との比較において後者が絶大な増粘効果を発現することから、両者の相互作用の存在は疑う余地がないところであり、現存。次のように推察している。コロイド状珪酸、特に本発明の実施に好適に使用されるコロイド状珪酸ゾルの粒子径は、非常に微小であり、且つ強い陰イオン性を呈しているため、陽イオン性基を有する物質には、ほぼ瞬間的に吸着されると考えられる。一方陽イオン性基を含有するアクリル

アミド系ポリマーは、弱い陰イオン性を呈する荷電のパルプ繊維や填料の表面に徐々に吸着されてその表面荷電を陽イオン性に転化する。この両者を原料パルプスラリーに添加すると上記の反応が同時或いは逐次に起こり、陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマーとコロイド状珪酸との有機-無機複合体を介して、パルプ繊維と填料との堅固な結合が形成されるものと考えられる。又、コロイド状珪酸粒子は多量の陰イオン粒子であるから陽イオン性基含有アクリルアミド系ポリマー分子間にイオン架橋結合して網状構造を形成し、該アクリルアミド系ポリマーの優れた紙力増強効果を一層大幅に向上して本発明の驚異的な紙力増強効果と滞留向上効果を発現するものと推察される。

〔実施例〕

以下に本発明について調製例、実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら限定するものではない。

〔調製例1〕陽イオン性単量体の共重合による陽イ

オン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの調製

アクリルアミドと陽イオン性単量体を所定のモル比で含有する単量体混合物を通常の水溶液重合により共重合せしめて第1液に配製する通りの陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの水溶液(A)~(D)の4種を得た。

(調製例2)ポリアクリルアミドの変性による陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの調製

(1) ホフマン分解反応による変性

平均分子量30万のポリアクリルアミド水溶液に変性剤としてヒドロキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを該ポリアクリルアミドのアクリルアミド単位に対して6モル%相当量を添加、混合したのち次亜塩素酸ソーダと苛性カリを含む水溶液を滴下して常法通りがフマン分解反応を行った。その後希塩酸を加えてpH4.6に調整し、第2液に配製する陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの水

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(5)

得られた。(E)を得た。

② マンニツヒ反応による定性

平均分子量50万のポリアクリルアミド水溶液に、ホルムアルデヒド及びジメチルアミンを添加し、常法に従ってマンニツヒ反応せしめた。得られた陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの水溶液(F)の性質を第2表に示す。

(以下空白)

第1表

種別	単量体組成 アクリルアミド (モル%)	陽イオン性基 含有率 (モル%)	ポリマー水溶液の性質			ポリマーの 平均分子量 ($\times 10^4$)
			粘度 ($\eta_{sp}/25^\circ\text{C}$) (重量%)	固形分 (重量%)	pH	
(A)	90	10	220	15	4.2	35
(B)	83	7	98	7	4.2	95
(C)	85	15	200	7	4.1	110
(D)	90	10	90	7	5.2	80

1) ポリアクリルアミドの粘度-分子量曲線より求めた推定値

2) ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

3) ジメチルアミノエチルメタクリレート

4) 第4表はジメチルアミノエチルメタクリレート

第2表

種別	定性方法	ポリマー水溶液の性質			陽イオン性基含有率 ¹⁾	
		粘度 ($\eta_{sp}/25^\circ\text{C}$) (重量%)	固形分 (重量%)	pH	陽イオン (モル%)	陰イオン (モル%)
(E)	ホフマン分解	2	7	4.5	23	5
(F)	マンニツヒ 反応	70	7	10.5	54	1

1) ポリアクリルアミドのアクリルアミド単位に対するモル% (コロイド測定法により測定)

実施例1～8

L-BRP(CSF 430CC)の1%パルプスラリーに市販の懸濁液カルシウム塩料を対パルプ乾量重量20%を添加し、次いで実施例1及び2で得られた陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの水溶液(A)～(F)の各々の所定量を添加して充分に混合したのち、更にコロイド状硫酸ゾル(スノーテックス30、粒子径10～20 μm 、日産化学工業製)を0.1% (S10:換算)添加して充分に混合した。かくして得られた各々の調成済みパルプスラリーをTAPPIスタンダードシートマシンにより常法通り抄紙して乾燥した。

得られた各々の手抄紙は、測定したのち紙質試験に供し第4表の結果を得た。

比較例1～6

実施例1における陽イオン性基を含有するアクリルアミド系ポリマーの水溶液(A)～(F)の使用に代えて、下記第3表の陽イオン性ポリマー水溶液、ノニオン性ポリアクリルアミド系ポリマー及び陰イオン性アクリルアミド系ポリマーを使用する以外は全く実施例1と同様に操作して手抄紙を得た。

これらの手抄紙についても同様の紙質試験を行い、その結果を第4表に併せて記載した。

(以下空白)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(6)

第 4 表

	ポリマー水溶液 種 類	添加量 (g/ml)	成紙重量 (g/m ²)	乾張強度 (kg/cm ²)	紙中填料 (%)	填料歩留率 (%)
実施例1	(A)	0.5 1.0	67.1 68.5	2.28 2.32	10.0 10.7	55.9 61.1
" 2	(B)	0.5 1.0	65.5 70.1	2.27 2.35	11.8 12.4	67.5 72.4
" 3	(C)	0.5 1.0	66.5 69.0	2.32 2.42	10.3 10.6	57.1 61.2
" 4	(D)	0.5 1.0	67.0 68.2	2.20 2.33	10.2 10.9	57.0 61.9
" 5	(E)	0.5 1.0	67.0 64.5	2.35 2.48	9.8 10.5	64.7 69.9
" 6	(F)	0.5 1.0	60.0 70.6	2.21 2.30	11.7 12.6	67.3 74.1
比較例1	(イ)	1.0	67.8	2.03	9.0	56.9
" 2	(ロ)	1.0	64.8	2.36	4.4	23.8
" 3	(ハ)	1.0	63.0	2.00	7.3	40.2
" 4	(ニ)	1.0	64.0	1.85	3.7	13.7
" 5	(ホ)	1.0	63.5	1.70	3.4	18.0
" 6	(ヘ)	1.0	62.5	1.80	2.9	15.1
ブランク	—	—	63.4	1.73	3.1	16.0

第 3 表

外号	水性ポリマーの種類	イオン性	備 考
(イ)	陽イオン性炭性樹脂	カチオン	市販品、紙漿溶解して使用
(ロ)	ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン樹脂	カチオン	市販品30%水溶液
(ハ)	ポリエチレンイミン	カチオン	市販品50%水溶液
(ニ)	酸性メラミン樹脂	カチオン	市販品50%水溶液
(ホ)	ポリアクリルアミド	ノニオン	平均分子量50万
(ヘ)	炭性ポリアクリルアミド	アニオン	平均分子量30万、アニオン性基含量10モル%

実施例7及び8

1%パルプスラリー (L/N=8/2の混合DEP:

C.S.F 350cc)に市販の乾張炭酸カルシウム填料と対パルプ乾張重量20%を添加し、次いで実施例1の第1段に示される陽イオン性成分を含有するアクリルアミド系ポリマーの水溶液(B)の所定量及びコロイド状硫酸ソル(スノーテックスS、粒子径7~9 μ)の所定量(S10、換算)を添加し、各々の添加毎に充分な攪拌を行ったのちTAPPIスタンダードシートマシンにより常法通り抄紙、乾燥して手抄紙を得た。このようにして得られた手抄紙は測定後、紙質試験に供した。その結果を第5表に示す。

(以下空白)

第 5 表

	ポリマー	添加量 (g/ml)	成紙重量 (g/m ²)	乾張強度 (kg/cm ²)	紙中填料 (%)	填料歩留率 (%)
実施例7	0.5	0.1	70.2	2.32	12.4	72.5
" 8	0.5	0.5	69.4	2.40	13.4	77.5
比較例	0.5	—	67.0	2.01	9.8	56.2
"	1.0	—	68.5	2.10	10.9	62.2
"	—	0.5	62.3	1.98	3.6	18.7
"	—	1.0	62.0	1.90	3.5	18.1
ブランク	—	—	64.1	1.83	4.6	24.6

(第4表、第5表に対する注釈)

注1) 第4表、第5表に於ける重量の添加量は、パルプ乾張重量に対する添加製品の有効固形分の割合(重量%)で表示した。

注2) 紙中填料は乾燥成紙の灰分測定結果から次式により算出した。

$$\text{紙中填料(g)} = \text{紙中灰分(g)} \div 0.584 \left(\frac{\text{CaO}}{\text{CaCO}_3} \right)$$

注3) 填料歩留率は次式により算出した。

$$\frac{\text{乾燥成紙重量} \times \text{紙中填料(\%)}}{\text{実際に添加した填料の重量}} \times 100$$

BEST AVAILABLE COPY

特開昭62-15391(7)

上記、実施例、比較例の結果からみて、本発明になる製紙方法を採用した場合、即ち、製紙原料パルプスラリーに陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーと、コロイド状珪酸とを添加して製紙した場合、

○アクリルアミド系ポリマー以外の陽イオン性ポリマーを用いた場合

○ノニオン性ポリアクリルアミド系ポリマーを用いた場合

○陽イオン性アクリルアミド系ポリマーを用いた場合

○陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーを単独で用いた場合

○コロイド状珪酸を単独で用いた場合

と比較して、填料歩留特性、製紙強度特性において、均整のとれた優れた紙が得られる。

【発明の効果】

本発明になる製紙方法によると非常に高い填料歩留り効果が得られ、且つ強度の高い成紙が得られる。それ故、填料含有量の高い紙を製造する場合

にも填料が有効かつ効率よくパルプ繊維に吸着されるため原料パルプスラリーへの填料の添加量を最小限にすることができ、これがため抄紙機ワイヤー上での水切れが良好となり、又ワイヤー庫耗の軽減、製紙強度の向上による紙切れ発生防止等各種の操業性が改善される。又、填料歩留率の向上は、白水中に懸濁している固体粒子(55)を減少して原料の有効利用と排水処理負荷の軽減に役立つ。更に、本発明により得られる成紙の強度が高いことにより、成紙中の填料含有率を一層高めることができ、パルプ資源の節約と大幅な製紙コストの低減を可能ならしめるという優れた工業的価値を有するものである。

特許出願人 旭光化学工業株式会社

代理人 弁護士 水 野 喜 夫